

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203751

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

H01G 9/028

H01G 9/012

(21)Application number : 2000-403539

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

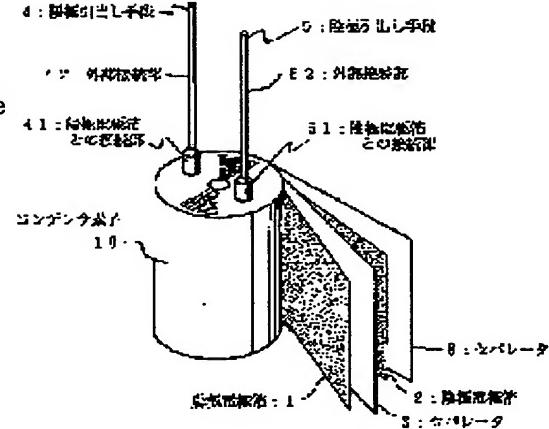
(72)Inventor : ANZAI NAOKI
AIZAWA SHIYOUGO

(54) SOLID-STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid-state electrolytic capacitor having a good reflow characteristic and a good soldering characteristic.

SOLUTION: The solid-state electrolytic capacitor comprises a capacitor element which is formed of a solid-state electrolyte held by a separator, and an anode foil and a cathode foil which are wound around the capacitor element through a separator, with the anode foil having an anode extracting means which comprises an anode connecting section, and an anode external connecting section and the cathode foil having a cathode extracting means which comprises a cathode connecting section and a cathode external connecting section. The anode external connecting section and the cathode connecting section are applied with metal plating having a melting point of 250° C or below, and the separators are formed of heat-resistant resin, resulting in leading to a good reflow characteristic and also a good soldering characteristic.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-203751

(P2002-203751A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.

H 01 G
9/02
9/028
9/012

識別記号

3 0 1

F I

H 01 G
9/02
9/05

マークコード(参考)

3 0 1
3 3 1 G
M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-403539(P2000-403539)

(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72)発明者 安西 直樹

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 相澤 昭▲ご▼

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

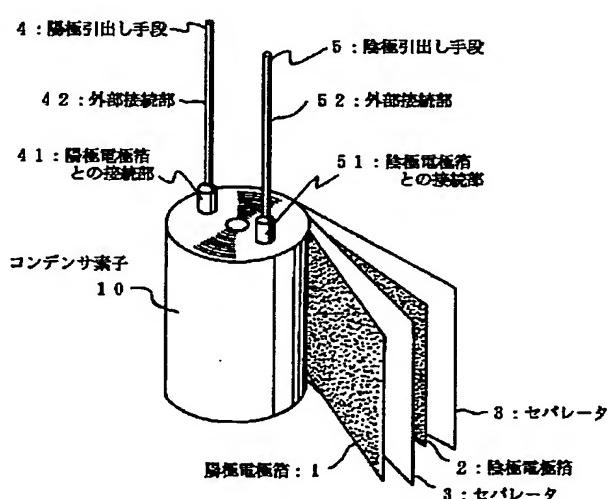
日本ケミコン株式会社内

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ

(57)【要約】

【課題】 リフロー特性が良好で、さらに半田付け特性も良好な固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 陽極接続部と陽極外部接続部からなる陽極引出し手段を有する陽極箔と陰極接続部と陰極外部接続部からなる陰極引出し手段を有する陰極箔とをセパレータを介して巻回するとともに、固体電解質をセパレータで保持したコンデンサ素子を備えた固体電解コンデンサであって、前記陽極外部接続部と前記陰極接続部に融点が250°C以下の金属メッキを施し、かつセパレータが耐熱性樹脂からなっているので、リフロー特性は良好で、さらに半田付け特性も良好である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極接続部と陽極外部接続部からなる陽極引出し手段を有する陽極箔と陰極接続部と陰極外部接続部からなる陰極引出し手段を有する陰極箔とをセパレータを介して巻回するとともに、固体電解質を耐熱性樹脂からなるセパレータで保持したコンデンサ素子を備えた固体電解コンデンサであって、前記陽極外部接続部と前記陰極接続部に融点が250°C以下の金属メッキを施した固体電解コンデンサ。

【請求項2】 耐熱性樹脂からなるセパレータが織布、不織布、紙、多孔質フィルムである請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 固体電解質が3,4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤の化学重合によって形成されたポリエチレンジオキシチオフェンである請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 耐熱性樹脂からなるセパレータがアラミド織維、アラミドファイブリッド、ポリエチレンテレフタレート織維、エポキシ樹脂から選ばれる一種又は二種以上からなる請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 融点が250°C以下の金属メッキが、半田メッキまたは錫メッキである請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法にかかり、特に導電性高分子を電解質に用いた固体電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは、タンタル、アルミニウム等の弁作用金属からなるとともに微細孔やエッティングビットを備える陽極電極の表面に、誘電体となる酸化皮膜層を形成し、この酸化皮膜層から電極を引き出した構成からなる。そして、酸化皮膜層からの電極の引出しは、導電性を有する電解質層により行っている。したがって、電解コンデンサにおいては電解質層が真の陰極を担うことになる。このような真の陰極として機能する電解質層は、酸化皮膜層との密着性、緻密性、均一性などが求められる。特に、陽極電極の微細孔やエッティングビットの内部における密着性が電気的な特性に大きな影響を及ぼしており、従来数々の電解質層が提案されている。

【0003】ところで、近年、電子機器のデジタル化、高周波化に伴い、小型大容量で高周波領域でのインピーダンスの低いコンデンサが要求されている。

【0004】これらの要求に対して、陰極箔と陽極箔をセパレータを介して巻回したコンデンサ素子を金属ケースに収納し、封口ゴムによって封止する巻回型の電解コンデンサによって、小型大容量を実現することができる。そして、低インピーダンスに対しては、前記の電解

質として固体電解質を用いることで対応することができる。このような固体電解質としては、二酸化マンガンや7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られている。しかしながら、これらは形成された電解質そのものの導電性が低く、これを用いた電解コンデンサのインピーダンス特性は十分なものではない。

【0005】そこで、これらに対応すべく、ポリピロール、ポリチオフェン等の高導電性を有する導電性高分子を固体電解質として用いることが試みられた。そして、現在では反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフェン(PEDT)に着目し(特開平2-15611号公報)、その結果、陽極電極箔と陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、モノマーと酸化剤とを含漬し、その後緩やかに起きるモノマーと酸化剤との化学重合反応で固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフェンをコンデンサ素子内部で生成させる固体電解コンデンサが実現されている(特開平10-340829号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、最近高まってきた環境問題によって半田に用いる鉛が問題となり、鉛フリーの半田が用いられるようになってきた。この鉛フリー半田は融点が高く、半田リフロー温度が200~270°Cまでの高温になる。このような条件で半田リフローを行うと、固体電解コンデンサの封口ゴムや金属ケースの膨れ、特性の劣化が発生し、大きな問題となってきた。

【0008】これに対して、特開2000-58389号公報、特開2000-277385号公報にみられるように、200~300°Cの高温処理によってリフロー時に発生するガスを放出させてリフロー特性の改善を図る技術が開示されている。しかしながら、これらの方法によってもリフロー時のガスの発生を完全に防止することができず、またセパレータや形成されたポリマーが高温処理によって損傷を受けて、特性が劣化するという問題があった。さらには、リード線が高温処理に耐えられるように表面に銀メッキ等を施さなければならないが、銀メッキ層が大気雰囲気中の硫黄分と反応して半田付け性が劣化するという大きな問題があった。

【0009】そこで、本発明は前述のような高温の半田リフローにも対応でき、さらには特性の劣化のない固体電解コンデンサを提供することをその目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解コンデンサは、陽極接続部と陽極外部接続部からなる陽極引出し手段を有する陽極箔と陰極接続部と陰極外部接続部か

らなる陰極引出し手段を有する陰極箔とを耐熱性樹脂からなるセパレータを介して巻回するとともに、固体電解質をセパレータで保持したコンデンサ素子を備えた固体電解コンデンサであって、前記陽極外部接続部と前記陰極接続部に融点が250°C以下の金属メッキを施したこととする特徴とする。

【0011】そして、前記耐熱性樹脂からなるセパレータが、織布、不織布、紙、多孔質フィルムであることを特徴とする。

【0012】さらに、固体電解質が3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤の化学重合によって形成されたポリエチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする。

【0013】また、耐熱性樹脂からなるセパレータがアラミド繊維、アラミドファイブリッド、ポリエチレンテレフタレート繊維、エボキシ樹脂から選ばれる一種又は二種以上からなることを特徴とする。

【0014】さらに、融点が250°C以下の金属メッキが、半田メッキまたは錫メッキであることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の尚体電解コンデンサについて説明する。図1に示すように、アルミニウム等の弁作用金属からなり表面に酸化皮膜層が形成された陽極電極箔1と、陰極電極箔2とを、セパレータ3を介して巻回してコンデンサ素子10を形成する。そして、このコンデンサ素子10に3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤溶液とを含漬し、コンデンサ素子10中での化学重合反応により生成したポリエチレンジオキシチオフェンを固体電解質層5としてセパレータ3で保持している。

【0016】陽極電極箔1は、アルミニウム等の弁作用金属からなり、陽極電極箔1の表面には、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成している。

【0017】陰極電極箔2は、陽極電極箔1と同様にアルミニウム等からなり、表面にエッティング処理が施されているものを用いる。

【0018】陽極電極箔1及び陰極電極箔2にはそれぞれの電極を外部に接続するための陽極引出し手段4、陰極引出し手段5が、ステッチ、超音波溶接等の公知の手段により接続されている。これらの電極引出し手段4、5は、陽極電極箔1、陰極電極箔2との接続部41、51と、外部との電気的な接続を担う外部接続部42、52からなり、巻回したコンデンサ素子10の端面から導出される。

【0019】コンデンサ素子10は、上記の陽極電極箔1と陰極電極箔2とを、セパレータ3を間に挟むようにして巻き取って形成している。両極電極箔1、2の寸法は、製造する固体電解コンデンサの仕様に応じて任意で

あり、セパレータ3も両極電極箔1、2の寸法に応じてこれよりやや大きい幅寸法のものを用いればよい。

【0020】このコンデンサ素子内に固体電解質を形成するが、固体電解質としてポリエチレンジオキシチオフェン(PEDT)を用いると、大容量、低ESR特性を有する固体電解コンデンサを得ることができるので好適である。このPEDTは、モノマーである3, 4-エチレンジオキシチオフェン(EDT)を酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄で重合させて得ることができる。重合はEDTまたはEDT溶液と酸化剤溶液をコンデンサ素子に注入して加熱して行うこともできるし、EDTと酸化剤の混合液をコンデンサ素子に注入、または混合液にコンデンサ素子を浸漬して含浸し加熱して行うこともできる。

【0021】そして、この固体電解質を形成したコンデンサ素子を有底筒状の金属ケースに収納し、封口ゴムで加締め封止して固体電解コンデンサが形成される(図示せず)。

【0022】そして、電極引出し手段の一部である外部接続部42、52に、融点が250°C以下の金属メッキを施したリード線を用いている。このような金属メッキとしては、半田メッキ、錫メッキ等を挙げができる。

【0023】そして、本発明においては、耐熱性樹脂からなるセパレータを用いる。このセパレータとして、織布、不織布、紙、多孔質フィルムをあげることができる。すなわち、アラミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンサルファイト、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリ4フツ化エチレン、ポリアミノビスマレイミドから選ばれる耐熱性高分子の繊維を用いた織布、不織布または紙やこれらの耐熱性高分子を用いた多孔質フィルムを挙げができる。また、前記の織布、不織布または紙にポリプロピレン、ナイロン、レーヨン、エチレン-4フツ化エチレン、ポリ4フツ化ビニリデンから選ばれる熱可塑性高分子繊維が含まれていてもよく、さらにはエボキシ樹脂、フエノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂をバインダーとして用いても良い。これらの中でも、アラミド繊維とアラミドファイブリッドからなるアラミド紙、エチレンテレフタレート繊維と未延伸のポリエチレンテレフタレートからなる不織布、アラミド繊維と未延伸のポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布、アラミド繊維とエボキシ樹脂からなる不織布が好ましく、なかでも引張強度の高いアラミド繊維とアラミドファイブリッドからなるアラミド紙が好ましい。これらのセパレータは固体電解コンデンサ用の巻回コンデンサ素子を形成するに十分な引張強度を有し、さらにセパレータ内に固体電解質を形成した際のコンデンサ特性は良好である。

【0024】このアラミド繊維とアラミドファイブリッド

ドからなるアラミド紙とは、アラミドフロックとアラミドファイブリッドを、乾式法または湿式法にて製造するシート状の成形体である織布（クロス）、不織布（乾式および湿式）、紙、フィルムなどである。アラミド繊維としては、帝人（株）の「コーネックス（登録商標）」、「テクノーラ（登録商標）」等を挙げることができる。そして、アラミドファイブリッドとはアラミドから成るフィルム状微小粒子で、アラミドパルプと呼称されることもある（アラミドファイブリッドに関する記述は特公昭35-11851号、特公昭37-5752号等参照）。ファイブリッドは、通常の木材（セルロース）パルプと同じように抄紙佐を有するため、水中分散した後、抄紙機にてシート状に成形することができる。また、アラミドは、ベンゼン環へのアミド基の置換位置によって、バラアラミド、メタアラミド、およびこれらの共重合体に分類される。バラアラミドとしては、ポリバラフェニレンテレフルアミドおよびその共重合体、ポリ（バラフェニレン）ーコポリ（3、4ジフェニルエーテル）テレフルアミドなどが例示できる。メタアラミドとしては、ポリメタフェニレンイソフルアミドおよびその共重合体などが例示できる。本発明ではメタアラミドが好ましく用いられる。

【0025】アラミド紙の厚みは20～60μmが好ましい。この範囲未満ではコンデンサの絶縁抵抗が低下し、この範囲を越えるとコンデンサのESRが増大する。また密度は0.2～0.7g/cm³が好ましい。この範囲未満では引張強度が不足し、この範囲を越えると静電容量が低下し、ESRが増大する。さらに、引張強度は0.8kgf/15mm以上、さらに1.5kgf/15mm以上が好ましい。この値未満ではコンデンサ素子として電極箔と共に巻回するには十分ではない。

【0026】以上の耐熱性樹脂からなるセパレータを用いた本発明の固体電解コンデンサはリフロー特性が良好である。その理由は以下のようであると推察される。リフロー後のコンデンサの膨れや特性の劣化について検討したところ、コンデンサ素子に用いているセパレータがリフロー時の加熱によって分解反応をおこし、それによってガスが発生していることが判明した。しかしながら、本発明の固体電解コンデンサにおいては、耐熱性樹脂からなるセパレータを用いているので、リフロー時の加熱によっても分解反応をおこすことがないので、リフロー特性は良好である。さらにEDTと酸化剤の化学重合によってP EDTを形成した固体電解コンデンサにおいては、重合後も酸化剤が残存することが判っており、その酸化剤がリフロー時のセパレータの分解反応を促進することも判明した。しかしながら、アラミド繊維とアラミドファイブリッドからなるアラミド紙、エチレンフタレート繊維と未延伸のポリエチレンテレフタレートからなる不織布、アラミド繊維と未延伸のポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布、アラミド繊維とエボ

キシ樹脂からなる不織布を用いた場合は、この残存する酸化剤とも反応しないので、さらにガスの発生が抑制されて、リフロー特性が向上するものと思われる。

【0027】以上のように、従来のように製造工程で高温処理を行うことなく、良好なリフロー特性を得ることができる。すなわち、製造工程中の熱処理の最高温度は200℃未満で、この工程は重合工程に該当する。したがって、この高温処理による特性の劣化がない。さらに、本発明においてはリード線の表面に融点が250℃以下の金属メッキ、すなわち、半田メッキ、錫メッキ等を用いているが、高温処理がないので酸化等の変質がなく、さらにこれらの金属メッキは大気雰囲気中で大気を形成する成分と反応するようなことはないので、半田付け性も良好である。

【0028】さらに、封口ゴムにイソブチレンとイソブレンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに加硫剤としてアルキルフェノール樹脂を添加したゴムを用いると、高い硬度が得られるのでより高温のリフロー試験でのモノマー等のガス化による膨れを防止することができる。

【0029】また、本発明においてはガス発生による金属ケースの膨れがないので、通常は金属ケースに形成する安全弁の必要がない。さらに金属ケースにマンガン-アルミニウム合金を用いると、硬度が向上するので、より高温のリフロー試験に対して好適である。

【0030】また、従来技術においてもガスの発生を完全に防止することができないので、コンデンサ素子に樹脂を被覆して膨れに対応している。ところが、この樹脂がコンデンサ素子内にも浸透して固体電解質に悪影響を与える特性の劣化を来していた。しかしながら、本発明においてはガスの発生がないので樹脂被覆の必要がなく、したがって特性が低下することもない。

【0031】さらに、固体電解質を形成する前に、コンデンサ素子をポリビニルアルコール、酢酸ビニル、シランカップリング剤を溶解した溶液に浸漬して乾燥し、これらをコンデンサ素子内に存在させると初期特性が向上するので好適である。なかでも理由は定かではないが、ポリビニルアルコールの水溶液が好適である。水溶液の濃度は0.005～1.5wt%、好ましくは0.01～0.5wt%、浸漬温度は常温～100℃前後、浸漬時間は5秒以上が好ましい。乾燥条件はコンデンサ素子内の水分が乾燥すればよく、たとえば常温～150℃、3分以上である。

【0032】

【実施例】次に本発明の固体電解コンデンサについて具体的に説明する。陽極電極箔1及び陰極電極箔2は、弁作用金属、例えばアルミニウム、タンタルからなり、その表面には予めエッティング処理が施されて表面積が拡大されている。陽極電極箔1については、更に化成処理が施され、表面に酸化アルミニウムからなる酸化皮膜層

が形成されている。この陽極電極箔1及び陰極電極箔2を、セパレータ3を介して巻回し、コンデンサ素子10を得る。なお、コンデンサ素子10の陽極電極箔1、陰極電極箔2にはそれぞれ電極引出し手段4、5が電気的に接続され、コンデンサ素子10の端面から突出している。

【0033】次いで、コンデンサ素子10に、3、4-エチレンジオキシチオフエンと酸化剤とを含浸する。酸化剤は、P-トルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を用い、固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフエンを生成する。

【0034】このようにして陽極電極箔1と陰極電極箔2との間に介在したセパレータ3に固体電解質層が形成されたコンデンサ素子10は、有底筒状のケースに収納されて、固体電解コンデンサを形成する。ここで、重合工程前に0.025wt%ポリビニルアルコール水溶液に25°C、1分間浸漬した後100°Cで10分乾燥する処理を行った。

【0035】このようにして陽極電極箔1と陰極電極箔2との間に介在したセパレータ3に固体電解質層が形成されたコンデンサ素子10は、有底筒状のケースに収納され、イソブチレンとイソブレンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに加硫剤としてアルキルフェノール樹脂を添加したゴムからなる封ロゴムで封止して固体電解コンデンサを形成する。定格は4WV-330μFである。

ある。

【0036】ここで、実施例1、2、4~6、比較例1、2として、電極引出し手段4、5の外部接続部4、5にリード線にはんだメッキを施したものを使い、実施例3としてリード線に錫メッキを施したものを使いた。

【0037】セパレータとしては、実施例1~3としてアラミド繊維とアラミドファイブリッドからなるアラミド紙、実施例4としてポリエチレンテレフタート繊維と未延伸のポリエチレンテレフタート繊維からなる不織布、実施例5としてアラミド繊維と未延伸のポリエチレンテレフタート繊維からなる不織布、実施例6としてアラミド繊維とエボキシ樹脂からなる不織布を用いた。また、比較例1としてビニロン繊維とポリピニルアルコールからなる不織布を用い、比較例2として比較例1において重合工程後に300°Cの高温処理を行った。

【0038】また、実施例1、3~6には表面に窒化チタン層を形成した陰極箔を用いた。

【0039】次に、これらの固体電解コンデンサの特性と、リフロー後の特性を測定した。その結果を(表1)に示す。リフロー試験条件は、最高温度250°C、230°C以上30秒である。

【0040】

【表1】

	セパレータ	金属メッキ	初期特性		リフロー特性	
			静電容量 (μF)	E S R (mΩ)	静電容量 (μF)	E S R (mΩ)
実施例 1	アラミド/アラミド	半田メッキ	372	14.0	366	14.2
実施例 2	アラミド/アラミド	半田メッキ	323	14.1	319	14.3
実施例 3	アラミド/アラミド	錫メッキ	360	14.1	359	14.3
実施例 4	PET	半田メッキ	357	14.8	353	15.1
実施例 5	アラミド/PET	半田メッキ	357	14.2	348	14.5
実施例 6	アラミド/エボキシ	半田メッキ	355	14.8	347	15.0
比較例 1	ピニロン	半田メッキ	311	15.1	245	32.7
比較例 2	ピニロン	半田メッキ	290	18.2	278	19.7

【0041】(表1)から明らかなように、実施例の固体電解コンデンサの初期特性は良好で、鉛フリー半田でのリフロー試験後にも特性の変化はほとんどみられず、初期特性、リフロー特性の良好な固体電解コンデンサが得られている。これに対して、ピニロンを用いた比較例1ではリフロー試験後の特性は劣化しており、比較例1において高温処理した比較例2では初期特性が低下している。

【0042】また、表面に窒化チタン層を形成した陰極箔を用いた実施例1は通常の陰極箔を用いた実施例2に比べて高い静電容量を得ている。

【0043】さらに、実施例の固体電解コンデンサのリード線の半田ぬれ性は良好であったが、比較例2の半田ぬれ性は低下していた。

【0044】

【発明の効果】本発明の固体電解コンデンサは、陽極接続部と陽極外部接続部からなる陽極引出し手段を有する陽極箔と陰極接続部と陰極外部接続部からなる陰極引出し手段を有する陰極箔とをセパレータを介して巻回する

とともに、固体電解質をセパレータで保持したコンデンサ素子を備えた固体電解コンデンサであって、前記陽極外部接続部と前記陰極接続部に融点が250°C以下の金属メッキを施し、かつセパレータが耐熱性樹脂からなっているので、リフロー特性は良好で、さらに半田付け特性も良好である。

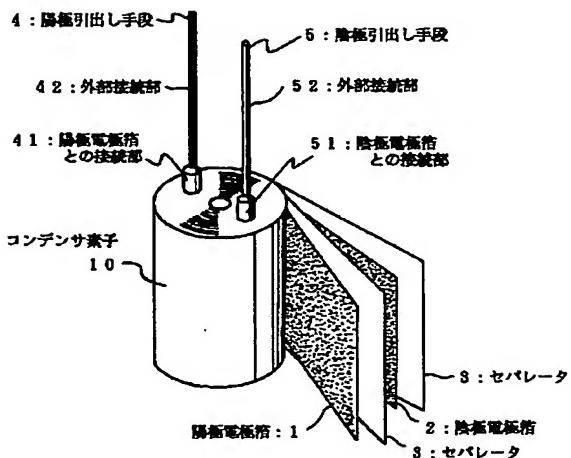
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いるコンデンサ素子の分解斜視図である。

【符号の説明】

- | | |
|---------|------------|
| 1 | 陽極電極箔 |
| 2 | 陰極電極箔 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 陽極引出し手段 |
| 5 | 陰極引出し手段 |
| 4 1 | 陽極電極箔との接続部 |
| 5 1 | 陰極電極箔との接続部 |
| 4 2、5 2 | 外部接続部 |
| 10 | コンデンサ素子 |

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成13年1月5日(2001. 1. 5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 固体電解コンデンサ

THIS PAGE BLANK (USPTO)